Über die Spaltung einiger Estersäuren der γ-Truxillsäure in die optischen Komponenten und den Abbau der γ-Truxillsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Friedrich Schenck

aus Rostock.

Rostock
Ww. H. Winterberg's Buchdruckerei
1926.

BIBLIOTHEEK
RIJKS
UNIV.
LEIDEN

Referent: Prof. Dr. Stoermer.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549216_0090

I. Allgemeiner Teil.

A. Die Halbester der γ-Truxillsäure.

Die Spaltung in die optischen Komponenten hatte bei den Halbestern der α-Truxill-[1]) und β-Truxinsäure[2]) nicht glücken wollen. Fretwurst[3]) zeigte nun, dass die γ-Truxillamidsäure sich überraschend leicht durch Morphin spalten liess. Es sollte nun versucht werden, ob diese Spaltbarkeit auch bei den Estersäuren erhalten geblieben wäre.

Um sicher zu den optisch aktiven Estersäuren zu gelangen, wurden folgende zum Teil schon durch Fretwurst bekannte Ester der optisch-aktiven Amidsäure hergestellt:

(+) γ-Truxill-l-amidsäure-d-methylester Smp. 153/154°
(—) γ-Truxill-d-amidsäure-l-methylester Smp. 153/154°
(—) γ-Truxill-d-amidsäure-l-äthylester Smp. 168/169°
(—) γ-Truxill-d-amidsäure-l-n-propylester Smp. 159/160°
(+) γ-Truxill-l-amidsäure-d-n-butylester Smp. 141,5/143°[4])

Mittels N_2O_3 in Eisessig wurde aus den Amidsäureestern die Säureamidgruppe zur Carboxylgruppe verseift. Es wurden folgende optisch-aktive Estersäuren erhalten:

(+) d-γ-Truxillmethylestersäure Smp. 145,5/147° $[\alpha]_D^{18°} = +6{,}48°$
(—) l-γ-Truxillmethylestersäure Smp. 145,5/147° $[\alpha]_D$ nicht bestmt.
(—) l-γ-Truxilläthylestersäure Smp. 142,5/143° $[\alpha]_D$ nicht bestmt.
(—) l-γ-Truxill-n-propylestersäure Smp. 148/149° $[\alpha]_D^{21°} = -21{,}35°$
(+) d-γ-Truxill-n-butylestersäure Smp. 151/152° $[\alpha]_D^{21°} = +26{,}14°$

(Die Drehungen wurden in Aceton bestimmt.)

Zur Erklärung der Bezeichnungen sei bemerkt:

Als Bezugssubstanzen sind die optisch-aktiven Amidsäuren von Fretwurst gewählt. Der Linksform entspricht der negative, der Rechtsform der positive Drehungssinn. Wird

---

[1]) Bartels, Dissert. Rostock 1924.
[2]) Lachmann, Dissert. Rostock 1925.
[3]) Fretwurst, Dissert. Rostock 1923.
[4]) War etwas verunreinigt durch γ-Truxillsäure-di-n-butylester.

eine solche Säure verestert, so wird z. B. der Ester der d-Amidsäure inbezug auf die Estergruppe eine l-Form sein, — also d-Amidsäure-l-methylester, — denn würde man die Säureamidgruppe verseifen und die bleibende Estergruppe durch $-NH_2$ ersetzen, so müsste man zur l-Amidsäure gelangen. Es sind auch dahingehende Versuche angestellt, doch gelang es nicht, die Estergruppe durch die Aminogruppe zu ersetzen.

Obige Tabelle zeigt, dass bei den Estersäuren der γ-Truxillsäure die Rechtsform positiv, die Linksform negativ dreht, gerade so wie bei den Amidsäuren.

Der Drehungssinn der l-Methyl- und l-Athylestersäure wurde aus den Mischschmelzpunkten mit den optisch-aktiven Methyl- und Athylestersäuren, die durch Spaltung erhalten waren (s. S. 7), geschlossen.

Beachtet man die Drehungen der optisch-aktiven Amidsäureester, so kann man die von Fretwurst festgestellte Umkehr der Drehung auch weiter beobachten. (—) l-Amidsäure gibt (+) l-Amidsäure-d-ester. Auch ist ein Ansteigen der Grösse der Drehung festzustellen. Die Differenzen werden von einem Gliede zum nächst höheren immer kleiner[5]).

(+) γ-Truxill-l-amidsäure-d-methylester $[\alpha]_D^{22^0} = +\ 8{,}55^0$ in Alkohol.
(—) γ-Truxill-d-amidsäure-l-äthylester $[\alpha]_D^{22^0} = -\ 12{,}78^0$ in Aceton.
(—) γ-Truxill-d-amidsäure-l-n-propylester $[\alpha]_D^{22^0} = -\ 17{,}70^0$ in Aceton.
(+) γ-Truxill-l-amidsäure-d-n-butylester $[\alpha]_D^{22^0} = +\ 18{,}33^0$ in Aceton[6]).

Um zu den d-l-γ-Truxillestersäuren zu gelangen, wurde das γ-Truxillsäureanhydrid mit überschüssigem Alkohol und etwas Soda (ca. $^1/_2$ Mol Na_2CO_3) gekocht. Der Zusatz von Soda bewirkte nur eine raschere Umsetzung, was besonders bei dem niedrig siedenden Methanol zu bemerken war. Mit dem Siedepunkt des Alkohols stieg auch die Umsetzungsgeschwindigkeit schnell an.

---

[5]) Vergl. auch Graham Otto's Chemie Bd. 1. III S. 776—779.
M. A. Pictet, Arch. phys. nat. (3) 7.82 (1882).
Frankland und Mac Gregor, Journ. chem. Soc. 63. 1415. 1430 (1893). 69. 104. (1896).
Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 17. 245. (1895).
Anschütz und Reitter, Zeitschr. f. phys. Chem. 16. 493. (1895).
Purdie und Williamson, Journ. chem. Soc. 69. 818. (1896).

[6]) Die Drehung dürfte noch grösser sein, da das Präparat etwas γ-Truxill-di-n-butylester enthielt.

Es wurden folgende d-l-Estersäuren dargestellt:

1. d-l-γ-Truxillmethylestersäure Smp. 183,5/184°
2. d-l-γ-Truxilläthylestersäure Smp. 173/174,5°
3. d-l-γ-Truxill-n-propylestersäure Smp. 170/171°
4. d-l-γ-Truxill-n-butylestersäure Smp. 142/143°

Ferner wurde noch der γ-Truxill-di-n-butylester (Smp. 85/86°) durch Verestern mit Butylalkohol und Schwefelsäure aus der γ-Truxillsäure erhalten.

Um ein geeignetes Alkaloid für die Spaltung der inaktiven Estersäuren auszuwählen, wurden heissgesättigte alkoholische Lösungen der d-γ-Truxillmethylestersäure und der l-γ-Truxillmethylestersäure mit heißgesättigten alkoholischen Morphinlösungen (1 Mol auf 1 Mol) vereinigt. Die aktiven Estersäuren waren über die aktiven Amidsäuren erhalten. Nur bei der l-Form kristallisierte das Morphinsalz aus, während das Salz der d-Form nur durch vorsichtiges Eindunsten zur Kristallisation zu bringen war. Es war also gleich das richtige Alkaloid gefunden. In der Tat liessen sich die obigen 4 Estersäuren mit Morphin spalten.

Um auch den Antipoden zu erhalten, wurde die Spaltung mit Brucin versucht, und es gelang bei den drei ersten Säuren den Antipoden als schwerlösliches Salz abzuscheiden, während bei der Butylestersäure die Spaltung mit Brucin nicht durchzuführen war.

Folgende Tabelle diene als Übersicht:

	Smp. der d-l-Form	Mischschmelzp. d. Säuren aus Brucin- und Morphinsalz (der d- und l-Form)	Smp. der d- oder l-Form	Drehung der als Morphinsalz schwerlösl. Säure	Drehung der als Brucinsalz schwerlösl. Säure
Methylestersäure	183,5/184°	178-183°	145,5-147°	nicht gemessen (l-Form)	$[\alpha]_D^{20°} = +4,37°$ [7] (d-Form)
Aethylestersäure	173/174,5°	170-172°	142,5-143°	$[\alpha]_D^{19°} = -16,48°$ (l-Form)	$[\alpha]_D^{19,5°} = +19,14°$ (d-Form)
n-Propylestersäure	170/171°	170-171°	148-149°	nicht gemessen (d-Form)	$[\alpha]_D^{19,5°} = -22,46°$ (l-Form)
n-Butylestersäure	142/143°	—	151-152°	$[\alpha]_D^{18,5°} = -25,70°$ (l-Form)	Nicht durch Brucin gespalten (d-l-Säure)

Zur Erklärung der Tabelle sei gesagt:

Vergleicht man die Vorzeichen der Drehungsrichtung dieser durch Spaltung erhaltenen Estersäuren mit den Vorzeichen der

[7] Wurde bei der Spaltung trotz wiederholter Herstellung kleiner gefunden als bei der Darstellung über die optisch-aktive Amidsäure.

Drehung der Estersäuren, die über die optisch-aktiven Amidsäuren erhalten sind (s. S. 5), so erkennt man, dass das Morphin mit der (—) l-Methyl-, der (—) l-Äthyl-, der (—) l-n-Butyl- und der (+) d-n-Propylestersäure, Brucin dagegen mit den Antipoden das schwer lösliche Salz bildet. Nur bei der n-Butylestersäure gelang die Spaltung durch Brucin nicht. Dass die Antipoden erhalten sind, geht auch aus dem Mischschmelzpunkten der mittels Morphin und Brucin erhaltenen Säuren hervor.

Der Absolutbetrag der Drehung wächst mit zunehmendem Molekulargewicht des angewandten Alkohols. Die Zunahme ist jedoch nicht stetig (s. S. 6 und Anmerk. 5).

Die Schmelzpunkte der inaktiven Estersäuren fallen mit zunehmendem Molekulargewicht, doch sind die Differenzen zwischen den einzelnen Estersäuren sehr verschieden gross. d-l-Äthylestersäure und d-l-n-Propylestersäure haben fast den gleichen Schmelzpunkt. Sie geben auch zu etwa gleichen Teilen gemischt auffallenderweise keine Schmelzpunktsdepression.

Die Schmelzpunkte der aktiven Estersäuren steigen dagegen mit zunehmendem Molekulargewicht. Nur die Methylestersäure macht eine Ausnahme.

Die Schmelzpunkte der aktiven Säuren liegen bei den Methyl-, Äthyl- und Propylestersäuren tiefer als die der d-l-Formen. Bei den Butylestersäuren ist es umgekehrt.

B. Der Abbau der γ-Truxillsäure.

Stoermer und Becker[8]) fanden, dass beim Kochen von Zimtsäure mit Schwefelsäure neben anderen Produkten auch zwei Säuren gebildet werden, die sie als Distyran- und Distyrinsäure bezeichneten und die sie als Diphenylcyclobutanmonocarbonsäuren deuteten. Zur Distyrinsäure müßte man gelangen, wenn man in einer der Truxinsäuren, zur Distyransäure, wenn man in einer der Truxillsäuren eine Carboxylgruppe durch Wasserstoff ersetzen würde. Freilich steht es dahin, von welcher Truxill- oder Truxinsäure auszugehen ist.

Es sollte nun versucht werden, ob man von der γ-Truxillsäure ausgehend zur Distyransäure gelangt.

Zu diesem Zwecke wurde die γ-Truxillamidsäure nach Hofmann zur Aminosäure abgebaut. Es wurde dann versucht durch Stickoxyd und Brom die Aminogruppe direkt durch Brom

[8]) B. 56. 1443 (1923).

zu ersetzen. Doch alle Versuche schlugen fehl. Man erhielt vielmehr in der Hauptsache große, sechseckige, tafelförmige Kristalle, die sich als ein Lacton erwiesen (Lacton I Smp. 133,5/134 °). Für diese Tatsache gibt es zwei Erklärungen:

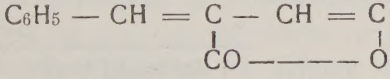
1. Der gebromte Ester ist tatsächlich gebildet und hat unter Bromwasserstoffabspaltung das Lacton I geliefert.

2. Das Nitrosylbromid ist zur salpetrigen Säure hydrolysiert. Durch diese ist dann die Aminosäure in die Oxysäure verwandelt, welche in der sauren Lösung alsbald weiter ins Lacton übergegangen ist.

Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten ist vorläufig nicht zu treffen.

Neben dem Lacton I fanden sich in ganz geringer Menge nadelförmige Kristalle eines zweiten Lactons (Lacton II Smp. 120/121°). Die Trennung des Lactons II von Beimengungen des Lactons I bereitete große Schwierigkeiten. Zunächst wurde nur ein ziemlich scharf bei 100—101° schmelzendes Gemisch beider Lactone erhalten. Neben diesen beiden Lactonen wurde noch etwas einer Oxysäure (Oxysäure III) vom Zersetzungspunkt 158—170° gefunden. Diese erwies sich durch Mischschmelzpunkt als identisch mit der von Rudolf Schmidt[9]) erhaltenen. Beide Oxysäuren lieferten beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein drittes Lacton (Lacton III Smp. 112°). Als weiteres Nebenprodukt wurde in minimaler Menge das Tetrabromid des α-δ-Diphenylbutadiens (No. 14 d. exp. Teils Zersp. 251°) erhalten.

Die letzten Mutterlaugen, die bei der Darstellung der Lactone anfielen und nicht mehr kristallisieren wollten, wurden im Vakuum destilliert, wobei Zersetzung zu bemerken war. Aus dem Destillat liess sich das gelb gefärbte 1-Benzal-3-Phenyl-isocrotonlacton



(No. 15. Smp. 152°) und trans-trans α-δ-Diphenyl-α γ-butadien (No. 13. Smp. 152/153°) gewinnen, das wohl aus geringen Resten von Lacton I gebildet war (s. S. 13), während das Isocrotonlacton aus Dibenzalpropionsäure und Brom entstanden sein muss (vgl. Thiele).

Behandelt man die Aminosäure in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, so wird ein ähnliches Gemisch erhalten. Neben vielen in Soda unlöslichen Schmieren wird hauptsächlich Lacton I neben Lacton II gewonnen.

[9]) B. 58. 2717 (1925).

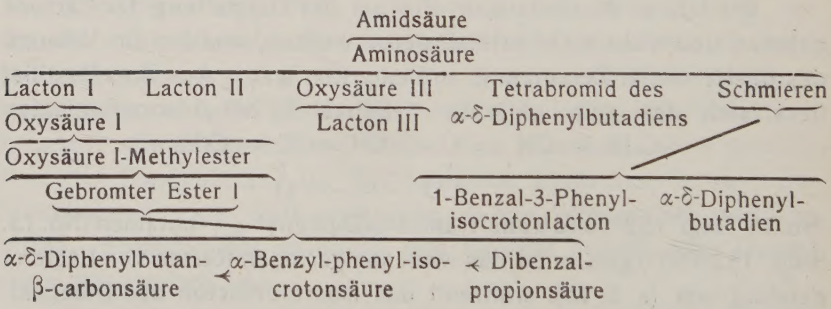
Das Lacton I wurde zur Oxysäure I verseift und daraus der Oxysäure I-Methylester hergestellt. Dieser wurde zum gebromten Ester I bromiert. Aus diesem Ester wurde durch Reduktion mit Aluminiumamalgam und Verseifung α-Benzyl-phenyl-isocrotonsäure

$$C_6H_5 - CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH = CH - C_6H_5$$

erhalten, die durch katalytische Reduktion mit Palladium-Bariumsulfat in α-δ-Diphenylbutan-β-carbonsäure überging. Reduzierte man den gebromten Ester direkt mittels Palladium-Bariumsulfat, so erhielt man nach der Verseifung direkt die α-δ-Diphenylbutan-β-carbonsäure $C_6H_5.CH_2$. CH(COOH) . CH_2 . CH_2 . C_6H_5. Verseifte man dagegen den gebromten Ester mit alkoholischem Kali, so gewann man die Dibenzalpropionsäure oder α-δ-Diphenyl-α-γ-butadien-β-carbonsäure C_6H_5-CH : C(COOH)-CH : CH. C_6H_5. Alle diese Säuren wurden auch nach schon bekannten Verfahren synthetisch hergestellt, mit den oben erhaltenen verglichen und erwiesen sich als identisch.

Die gewünschte Diphenyl-cyclo-butan-monocarbonsäure wurde also nicht gefunden.

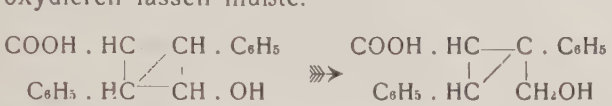
Zur besseren Übersicht sei folgende Tabelle beigefügt:



Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß beim Abbau eine völlige Aufspaltung des Cyclobutanringes ohne Kohlenstoffverlust stattgefunden hat. Es fragt sich, ob diese bei der Einwirkung von NOBr bezw. NOOH auf die Aminosäure oder bei der von PBr_5 auf den Oxysäureester eingetreten ist.

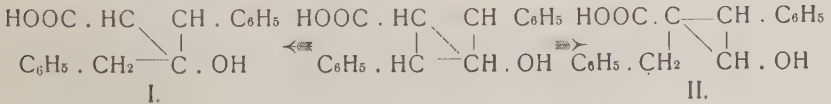
1. Einwirkung von Nitrosylbromid oder salpetriger Säure auf die Aminosäure.

Die Aufspaltung des Cyclobutanringes könnte schon bei der Entstehung der Lactone vor sich gegangen sein, hat doch N. Demjanow[10]) beobachtet, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyclo-butylamin Ringverengerungen eintreten und neben Cyclo-butanol auch Cyclo-propyl-carbinol gebildet wird. Es wäre also die Möglichkeit gegeben, daß das eine oder andere Lacton sich von einer Oxysäure ableitet, die den Cyclopropanring enthält. Die Oxysäure müßte dann aber eine primäre Alkoholgruppe enthalten, die sich zur Aldehyd- resp zur Carboxylgruppe oxydieren lassen müßte.



Für den Oxysäure-l-Methylester ist die Untersuchung durchgeführt. Mit Chromsäure in Eisessig wird aber ein Ketonsäureester, der ohne weitgehende Zerstörung nicht weiter oxydiert werden kann, erhalten. Das Lacton I besitzt sicher noch denselben Bau, wie die Oxysäure I, da es leicht aus ihr wiedergewonnen werden kann Sowohl der Ester als auch das Lacton sind ferner beständig gegen Kaliumpermanganat und gegen Brom in Chloroform. Es ist somit eine gänzliche Sprengung des Ringes zu einer aliphatischen Verbindung ausgeschlossen.

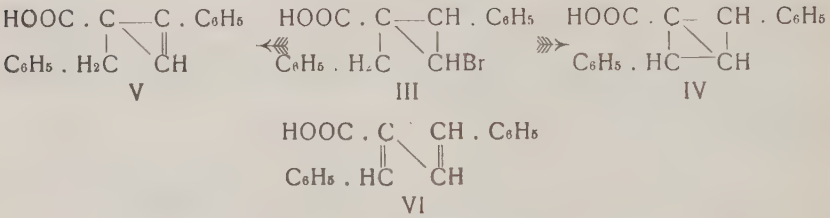
Ferner wäre es möglich, daß auf ungeklärte Weise eine anderweitige Ringverengerung als nach Demjanow und somit eine Bindung der Kohlenstoffatome, die die Carboxyl- und die Hydroxylgruppe tragen, eingetreten wäre. Es würden dann sogar die beiden Phenyle schon durch 4 Kohlenstoffatome getrennt sein, — wie sie es ja bei den Produkten aus dem gebromten Ester tatsächlich sind. Bei der Entstehung solcher neuen Bindung müßte aber eine Bindung des Cyclobutanringes unter Wanderung eines Wasserstoffatoms zerreißen unter Herstellung eines Cyclopropanringes. Es wären dann zwei Cyclopropanderivate verschiedener Konstitution möglich:



I. II.

[10]) B. 40. 4961. (1907).

Formel I, ein tertiärer Alkohol, würde nicht erklären können, wie in glatter Reaktion ein Keton erhalten wird; Formel II dagegen ließe ein solches voraussehen. Durch Bromierung müßte daraus der entsprechende gebromte Ester erhalten werden (Formel III), und durch Kalilauge könnte dann in zwei Richtungen Bromwasserstoffabspaltung erfolgen, wobei allerdings der Vorgang, der zur Formel IV führte, als äußerst unwahrscheinlich und ohne Analogie zu bezeichnen wäre:



Aus Formel V könnte eventuell durch Sprengung des Ringes zwischen den Kohlenstoffatomen, die die Carboxyl- und die Phenylgruppe tragen, und Wanderung eines Wasserstoffatoms die α-δ-Diphenylbutadien-β-carbonsäure (Formel VI) erhalten werden.

Würde in Formel III an derselben Stelle Ringsprengung eintreten, so könnte unter Wanderung eines Wasserstoffatoms und Abspaltung von Bromwasserstoff dieselbe α-δ-Diphenylbutadien-β-carbonsäure gewonnen werden.

Durch diese Darlegung wird wahrscheinlich gemacht, daß der Oxysäure-I-Methylester und damit das Lacton I noch den Cyclobutanring enthalten, wenn auch nach Obigem die Formel II mit dem Cyclopropanring nicht gänzlich unmöglich ist.

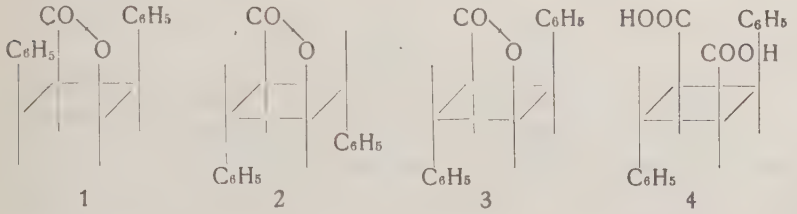
Für die Oxysäuren II und III und deren Lactone müßte der Cyclobutanring durch eine ähnliche Untersuchung festgestellt werden. Doch wenn man diesen als vorhanden annimmt, so gilt für die drei Lactone folgendes:

Von den möglichen 2-4-Diphenyl-3-Oxy-cyclobutan-1-carbonsäuren können nur diejenigen Lactone liefern, bei denen die Oxy- und Carboxylgruppe auf derselben Seite des Cyclobutanringes (in Cis-Stellung) liegen. Es sind also nur 3 Lactone möglich, die sich nur durch die Stellung der beiden Phenyle unterscheiden.

1) Beide Phenyle liegen mit der Lactonbrücke auf derselben Seite des Cyclobutanringes (Cis-Stellung).

2) Beide Phenyle liegen nicht mit der Lactonbrücke auf derselben Seite des Cyclobutanringes (Trans-Stellung).

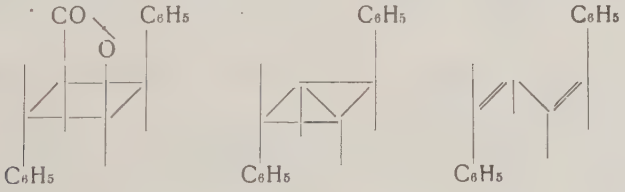
3) Das eine Phenyl liegt auf der Seite der Lactonbrücke, das andere liegt auf der entgegengesetzten Seite (Cis-Trans-Stellung).



1 2 3 4

Das Lacton I dürfte, da es als Hauptprodukt aus der γ-Truxillsäure (Formel 4) erhalten ist, der Formel (3.) entsprechen. Für die beiden andern Lactone bleiben demnach die Formen (1) und (2) übrig. Nur das Lacton I und die daraus erhaltene Oxysäure I dürften demnach in optisch aktiven Komponenten zu erhalten sein. Die andern beiden Lactone sind wie ihre Oxysäuren als Mesoformen zu betrachten.

Die Formel (3.) erklärt auch ganz gut, daß durch Vakuumdestillation des Lactons I resp. durch Erhitzen des Oxysäure-I-Methylesters das α-δ-Diphenylbutadien gebildet wird. Es brauchen sich nur CO_2 bzw $CO_2 + CH_3OH$ zu entfernen, die frei werdenden Valenzen als Diagonalbindung durch den Ring zu verbinden und zwei Bindungen des Cyclobutanringes zu zerreißen.



Führt man den Vorgang am Modell durch, so gelangt man zum cis-trans-α-δDiphenyl-αγ-butadien, während der erhaltene Kohlenwasserstoff in der Literatur als trans-trans-α-δ-Diphenyl-α-γ-butadien [11]) bezeichnet wird. Da dieser Kohlenwasserstoff aber der beständigste der drei Isomeren ist, so wäre es nicht überraschend, wenn er sich bei so gewaltsamer Reaktion durch Umlagerung gebildet hätte [12]). Damit dürfte die erstaunliche Tat-

[11]) Straus A. 342. 201 folg. (1905). Die Formeln für das trans-trans und cis-cis-Diphenylbutadien sind auf Seite 214 wohl falsch gedruckt.

[12]) Nach privater Mitteilung von Herrn Dr. Pansegrau, hat er auch beim Abbau der β-Truxinsäure nach demselben Verfahren beim Verseifen seines Lactones dasselbe α-δ-Diphenyl-α-γ-butadien gewonnen.

sache, daß aus 2,4-Diphenylcyclobutanderivaten 1,4-Diphenylbutanderivate entstehen, eine Erklärung gefunden haben.

2. Die Einwirkung von Phosphorpentabromid auf den Oxysäure I-Methylester.

Da der Oxysäureester wohl noch Cyclobutanderivat ist, so ist die Möglichkeit gegeben, daß bei der Bromierung eine Konstitutionsänderung eintritt. Um die Konstitution des gebromten Esters I zu erkennen, seien seine bis jetzt bekannten Umsetzungen mitgeteilt:

a) Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wird α-δ-Diphenyl-α-γ-butadien-β-carbonsäure $C_6H_5 - CH = C-(COOH) - CH = CH - C_6H_5$ erhalten.

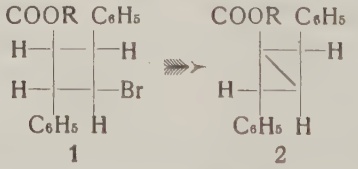
b) Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam wird ein öliger, bromfreier Ester erhalten, der durch Verseifung mit alkoholischem Kali in die α-Benzyl-phenylisocrotonsäure $C_6H_5 - CH_2 - CH(COOH) - CH = CH - C_6H_5$ übergeht.

c) Durch katalytische Reduktion mit Palladium-Bariumsulfat und Verseifung mit alkoholischem Kali wird die α-δ-Diphenylbutan-β-carbonsäure $C_6H_5 - CH_2 - CH(COOH) - CH_2 - CH_2 - C_6H_5$ gewonnen.

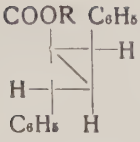
d) Der gebromte Ester ist gegen Kaliumpermanganat ziemlich beständig, entfärbt aber Brom in Chloroformlösung in einer halben Stunde bis Stunde.

e) Bei seiner Bildung tritt zuweilen α-δ-Diphenyl-α-γ-butadien als Nebenprodukt auf.

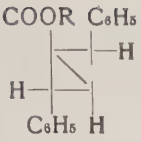
Nach all diesen Reaktionen könnte es so scheinen, als ob bei der Bromierung schon die Diagonalbindung quer durch den Cyclobutanring gebildet sei. Dies wäre wohl durch Abspaltung von Wasser durch PBr_5 aus dem Oxysäureester oder von Bromwasserstoff aus dem gebromten Ester (Formel 1) möglich.



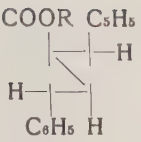
Das würde jedenfalls zur Folge haben, daß dann noch eine oder zwei Bindungen des Cyclobutanringes gelöst werden, wodurch man zu folgenden Zwischenprodukten gelangte:



3

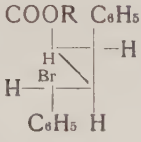


4

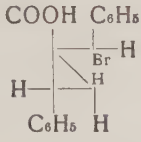


5

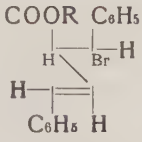
Die Formel 5 entspricht der Benzalphenylisocrotonsäure. Es könnte dann, vielleicht noch begünstigt durch den status nascendi, Bromwasserstoff an Formel 3, 4 oder 5 angelagert sein.



6



7



8

Daß der Cyclopropanring vorliegt, ist nicht gerade wahrscheinlich, da ja die Reduktion mit Aluminiumamalgam und die katalytische Reduktion wohl kaum den Ring sprengen würde[13]), und daher spricht die Bildung von Benzylphenylisocrotonsäure durch Aluminiumamalgam entschieden gegen Formel 6 und 7.

Die Formel 8 würde also in der Tat alle unter a) bis e) aufgeführten Reaktionen erwarten lassen. Der sich abspaltende Halogenwasserstoff (s. S. 14) könnte auch leicht die Ringspaltung bewirken (falls sie nicht bei dem bicyclischen System, Formel 2, schon vorher stattgefunden hat), da beim Cyclopropylcarbinol[14]) und Cyclopropyl-methyl-carbinol eine solche beobachtet wurde[15]). Der gebromte Ester I müßte sich also wohl durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Benzalphenylisocrotonsäuremethylester gewinnen lassen. Dahingehende Versuche stehen noch aus.

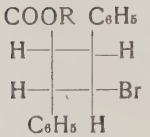
Es ist aber ferner möglich, daß der gebromte Ester noch den Cyclobutanring enthält oder daß eine Ringverengerung — analog der bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyclobutylamin beobachteten (Anm. 10 S. 11) — bei der Bromierung eingetreten ist. Man gelangt dann zu folgenden Formeln:

---

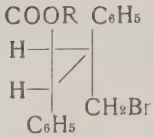
[13]) Zelinsky, B. 46. 160, (1913) Spirocyclan geht nur in Äthyl-trimethylen über.

[14]) N. Demjanow und Fortunatow. Journ. d. Russ. Phys.-Chem.-Ges. 39. 1085 (1907) (C. 1908 I. 818).

[15]) N. Demjanow und S. Pinegrin. Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 54. (1914) (C. 1914 I. 1998).

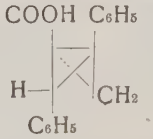


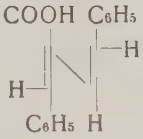
9



10

Formel 10 kann zur Not noch die Bildung der Dibenzalpropionsäure durch Verseifung mit alkoholischem Kali erklären, indem sich ein neuer Dreiring bildet und unter Wanderung eines Wasserstoffatoms zwei Bindungen des alten Ringes lösen.





Die katalytische Reduktion zur α-δ-Diphenylbutan-β-carbonsäure erscheint dagegen für Formel 10 unmöglich, da sie wohl kaum eine derartige Bromwasserstoffspaltung bewirkt, die nötig ist, um den neuen Dreiring nach obigem Schema zu bilden.

Es bliebe die Formel 9 zu diskutieren. Sie läßt sich nur dann aufrecht erhalten, wenn bei der Herausnahme des Broms durch alkoholisches Kali, Aluminiumamalgam oder katalytisch durch Palladium-Bariumsulfat immer die Diagonalbindung 1—3 gebildet wird, und Aufspaltung von zwei Bindungen des Cyclobutanringes stattfindet. Wenn dies auch nicht unmöglich erscheint, so ist doch die Leichtigkeit, mit der die Reaktionen eintreten, erstaunlich und kaum geeignet, für diese Formel zu sprechen.

Nach allem will es also so scheinen, als ob dem gebromten Ester I die Formel der α-Brombenzyl-phenyl-isocrotonsäure $C_6H_5 - CH = CH - CH - CHBr - C_6H_5$ entspricht. Diese
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COOH$$
Formel macht es natürlich unmöglich, die gewünschte Diphenylcyclobutan-monocarbonsäure zu erhalten.

Es wurde auch versucht, durch Reduktion mit starker Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor direkt aus den Lactonen I und II die gewünschte Säure zu gewinnen. In der Tat wurde die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt, wie die Analyse beweist. Es ist jedoch anzunehmen, dass der Jodwasserstoff auch den Cyclobutanring gespalten hat [16]).

[16]) N. Kischner. Journ. Russ.Phys.- Chem.-Ges. 40. 673 - 76. (C. 1908. (2) 1342).

Aus dem Lacton I konnte so eine Säure vom Schmelzpunkt 142/143° neben einer, die bei 172° schmolz, gewonnen werden. Aus dem Lacton II ließ sich dieselbe Säure vom Schmelzpunkt 142/143°*) erhalten, ferner eine bei 181/182° schmelzende. Diese gab mit der bei 172° schmelzenden keine Schmelzpunktsdepression, sodaß wohl anzunehmen ist, daß beide identisch sind, und daß das eine Präparat nicht gänzlich rein war. Die Säure 142/143° gab mit der Becker'schen Distyrinsäure eine Schmelzpunktdepression von 20°, Säure 172° eine solche von 30° mit der Distyransäure von Becker.

Die erhaltenen Säuren dürften vielleicht folgenden Formeln entsprechen und dadurch entstanden sein, daß einmal der Cyclobutanring bei dem Kohlenstoffatom, das die Hydroxylgruppe, das andere Mal bei dem Kohlenstoffatom, das die Carboxylgruppe trägt, zerrissen ist.

$$CH_3—CH(C_6H_5)—CH(COOH)—CH_2—C_6H_5$$

oder $$CH_2(C_6H_5)—CH_2—CH(C_6H_5)—CH_2COOH.$$

Die erste dieser Formeln gibt die Möglichkeit zu mehreren Racemformen, sodaß auch beide Säuren dieser Formel entsprechen können und sich nur durch die Stellung der Gruppen an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen unterscheiden.

Zur näheren Charakterisierung der erwähnten Stoffe wurden folgende Derivate hergestellt:

Aus der Aminosäure:

1. der Aminosäuremethylester,
2. die Monoacetylaminosäure.

Aus Lacton I:

1. das Piperidid der Oxysäure I,
2. das Oxim des Ketonsäure-I-Methylesters,
3. das Semicarbazon des Ketonsäure-I-Methylesters,
4. die Ketonsäure (Smp. 136—137°).

Aus Lacton II:

1. die Oxysäure II,
2. der Oxysäure II-Methylester,
3. das Piperidid der Oxysäure II.

Aus Oxysäure III:

der Oxysäure-III-Methylester.

---

*) Vielleicht war dem Lacton II noch das Lacton I beigemengt gewesen.

II. Beschreibung der Versuche.

A. Die Halbester der γ-Truxillsäure.

a) d-l-γ-Truxillestersäuren.

Die d-l-Estersäuren der γ-Truxillsäure werden durch Kochen von γ-Truxillsäureanhydrid mit dem entsprechenden Alkohol unter Zugabe von etwas Soda (0,2 gr auf 1 gr Truxillsäureanhydrid d. i. etwa $^1/_2$ Mol Na_2CO_3 auf 1 Mol Anhydrid) gewonnen. Sobald die Entwickelung von Kohlendioxyd aufgehört hat, ist die Reaktion beendet. Man gießt in etwas Sodalösung und filtriert eventuell von geringen Verunreinigungen ab. Durch Ansäuern wird die freie Estersäure erhalten. (Bei der Darstellung der d-l-n-Butylestersäure wurde der Butylalkohol durch etwas Benzol verdünnt.)

1. d-l-γ-Truxillmethylestersäure (Smp. 183$^1/_2$—184°).

Die Umsetzung des γ-Truxillsäureanhydrides ist in zirka einer Stunde beendet. Ohne Zusatz von Soda erfordert die Reaktion mehrere Stunden. Aus Alkohol und Wasser kristallisiert, hat die Säure den Schmelzpunkt 183$^1/_2$—184°.

Sie ist leicht löslich in
Alkohol, Aceton und in heissem Benzol.
Sie ist löslich in
Äther, Eisessig und in kaltem Benzol.
Sie ist unlöslich bezw. schwer löslich in:
Petroläther, Ligroin und Wasser.

In alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ n KOH und Phenolphtaleïn titriert:

0,3750 gr Subst.: 12,00 cm³ $^1/_{10}$ n. KOH.
Ber.: 12,09 cm³ $^1/_{10}$ n. KOH.

Kochen mit verdünnter wässeriger Kalilauge verseift die Estersäure leicht zur γ-Truxillsäure (Smp. 228°).

2. d-l-γ-Truxilläthylestersäure (Smp. 173—174½ °).

Ohne Zusatz von Soda ist die Umsetzung auch nach zirka 2¼ Std. beendet. Zur Reinigung wird aus Alkohol und Wasser kristallisiert.

3. d-l-γ-Truxill-n-propylestersäure (Smp. 170—171 °).

Die Reaktion ist nach ca. ¼ Std. beendet. Auch ohne Zusatz von Soda geht die Umsetzung verhältnismäßig schnell vonstatten. Zur Reinigung wird aus Alkohol und Wasser oder aus Eisessig und Wasser kristallisiert. Die d-l-Propylestersäure ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in heißem Alkohol. Sie gibt mit der d-l γ-Truxilläthylestersäure gemischt keine Schmelzpunktsdepression.

4. d-l-γ-Truxill-n-butylestersäure (Smp. 142/143°).

Die Umsetzung des γ-Truxillsäureanhydrides ist trotz des Zusatzes von Benzol nach ¼ Std. beendet. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich das Natriumsalz der Estersäure aus. In Wasser gegossen, geht es zunächst in Lösung, um bald als Hydrat auszufallen. (Smp. des Hydrates 62/63°). Durch Trocknen im Vakuumexsiccator bei ca. 35° steigt der Schmelzpunkt bald auf über 200°. — Das Ammoniumsalz der Butylestersäure ist leicht löslich im Wasser.

Durch Zerlegung des Natriumsalzes in wässerig-alkoholischer Lösung mit Salzsäure wird die freie Estersäure gewonnen. Da sie, aus Alkohol und Wasser kristallisiert, Lösungsmittel zurückhält, kristallisiert man aus Benzol. Durch Zusatz von Ligroin wird eine weitere Menge aus den Mutterlaugen gewonnen. Auch jetzt hält sie noch Lösungsmittel zurück und muß im Vakuumexsiccator getrocknet werden, um einen scharfen Schmelzpunkt zu geben.

b) Die Ester der optisch-aktiven γ-Truxillamidsäure und die optisch-aktiven Estersäuren der γ-Truxillsäure.

1. Der (—) γ-Truxill-d-amidsäure-l-methylester (Smp. 153—154°)

wird genau so wie der (+) γ-Truxill-l-amidsäure-d-methylester von Fretwurst hergestellt, nur daß die d-Amidsäure verwendet wird. Die optische Drehung wurde nicht bestimmt, da ja die d-Amidsäure durch die Herstellung leicht durch etwas l-Amidsäure verunreinigt sein kann.

2. Der (−)γ-Truxill-d-amidsäure-l-äthylester (Smp. 168°)

wurde aus der d-Amidsäure durch Kochen mit Alkohol und etwas Schwefelsäure erhalten Die Drehung wurde nicht bestimmt, da sie ja schon von Fretwurst gemessen ist.

3. Der (−)γ-Truxill-d-amidsäure-l-n-propylester (Smp. 159—160°)

wird aus der d-Amidsäure, n-Propylalkokol und Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure durch 10stündiges Kochen erhalten. Die d-Amidsäure ist schwer löslich in Propylalkohol und geht erst mit fortschreitender Veresterung in Lösung. Die Lösung des Esters wird mit Sodalösung durchgeschüttelt und der sich ölig abscheidende Ester durch Kratzen mit dem Glasstabe zur Kristallisation gebracht. Aus Alkohol und Wasser scheiden sich beim Umkristallisieren schöne glänzende Blättchen ab. Sehr leicht in Aceton, leicht in Eisessig löslich. 0,9536 gr, in Aceton zu 10 cm³ gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:

$$\alpha_D^{20^\circ} = -1{,}687^\circ.$$
$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -17{,}70^\circ.$$

4. (+) γ-Truxill-l-amidsäure-d-n-butylester (Smp. 141,5—143).

(War mit etwas γ-Truxillsäure-di-n-butylester verunreinigt.) Die Darstellung ist genau so wie beim Propylester.

0,4624 gr, in Aceton zu 10 cm³ gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:

$$\alpha_D^{20^\circ} = +0{,}847^\circ.$$
$$[\alpha]_D^{20^\circ} = +18{,}33^\circ.$$

5. Der γ-Truxill-di-n-butylester (Smp. 85—86°), durch Verestern der γ-Truxillsäure mit Butylalkohol und Schwefelsäure gewonnen, wird aus Alkohol und Wasser in glänzenden Nadeln erhalten.

6. (−) l-γ-Truxillmethylestersäure (Smp. 145,5—147°) wird hergestellt:

a) aus dem (−)γ-Truxill-d-amidsäure-l-methylester. Zu diesem Zweck wird der Amidsäureester in Eisessig gelöst und bis zur starken Grünfärbung N_2O_3 eingeleitet. Die Verseifung der Amidsäuregruppe wird durch die Stickstoffentwickelung angezeigt. Zum Vertreiben des überschüssigen N_2O_3 wird aufgekocht. Die durch Wasser ausgefällte Säure kristallisiert man aus Alkohol und

Wasser um und erhält wollig verfilzte Nadeln. Um diese gänzlich vom Lösungsmittel zu befreien, müssen sie bei ca. 35—40 ° im Exsiccator getrocknet werden. Die optische Drehung wurde nicht bestimmt, da die d-Amidsäure, von der ja ausgegangen war, leicht durch l-Amidsäure verunreinigt sein konnte. Ein Mischschmelzpunkt mit d-γ-Truxillmethylestersäure liegt bei 178—183 ° — ein Zeichen, daß tatsächlich beide optische Komponenten vorlagen. 0,788 gr l-Estersäure geben mit 0,7715 gr Morphin (1 Mol auf 1 Mol) ein in Alkohol schwer lösliches Salz.

b) aus der d-l-γ-Truxillmethylestersäure durch Spaltung mit Morphin.

3,484 gr Morphin werden mit 3,564 gr d-l-Methylestersäure zusammen in 60 cm³ Alkohol heiß gelöst. Beim Erkalten scheiden sich 3,3 gr l-γ-Truxillmethylestersaures-Morphin aus. Durch Ammoniak zerlegt man das Salz. Man filtriert das Morphin ab und fällt die Estersäure durch Salzsäure. Umkristallisiert und wie oben getrocknet zeigt sie den richtigen Schmelzpunkt. Ein Mischschmelzpunkt mit (+) d-γ-Truxillmethylestersäure liegt bei 178—183 °.

7. (+) d-γ-Truxillmethylestersäure (Smp. 145,5—147 °) wird hergestellt:

a) aus dem (+) γ-Truxill-l-amidsäure-d-methylester durch Verseifen mit N^2O^3 in Eisessig wie die l-Estersäure unter No. 6a. 0,547 gr, in Aceton zu 10 cm³ gelöst, ergaben in 1-dm-Rohr:

$$\alpha_D^{18°} = + 0{,}354\,°.$$
$$[\alpha]_D^{18°} = + 6{,}48\,°.$$

b) aus der d-l-γ-Truxillmethylestersäure durch Spaltung mit Brucin.

4,15 gr Brucin werden zusammen mit 2,762 gr d-l-Estersäure in 30 cm³ heißem Alkohol gelöst. Es fällt das Brucinsalz der (+) d-γ-Truxillmethylestersäure aus. Das Salz wird zweimal mit je 20 cm³ Alkohol ausgekocht, und die freie Säure wie oben gewonnen. Diese, nochmals mit Brucin gefällt und wieder isoliert, zeigt eine kleinere Drehung als die über die l-Amidsäure erhaltene Estersäure.

0,2921 gr, in Aceton zu 10 cm³ gelöst, gaben im 1-dm-Rohr:

$$\alpha_D^{20°} = + 0{,}128\,°.$$
$$[\alpha]_D^{20°} = + 4{,}37\,°.$$

8. (—) l-γ-Truxillāthylestersäure (Smp. 142,5—143 °) wird gewonnen:

a) durch Verseifung des γ-Truxill-d-amidsäure-l-äthyl-esters durch N_2O_3 in Eisessig. Sie wird mit Wasser gefällt und aus Alkohol und Wasser kristallisiert. Nach dem Trocknen im Exsiccator bei mäßiger Wärme ist der Schmelzpunkt bei ca. 141 °. Ein Mischschmelzpunkt mit rechts drehender Äthylestersäure liegt bei 173 °, ein Zeichen, daß die links drehende Form, der Antipode, erhalten ist.

b) aus der d-l-γ-Truxillāthylestersäure durch Spaltung mit Morphin.

2,6025 gr Morphin und 2,764 gr d-l-Estersäure löst man zusammen in 40 cm³ heissem Alkohol. Es fallen beim Erkalten Nadeln aus, die sich zu Büscheln vereinigen. Diese werden zweimal aus je 20 cm³ Alkohol kristallisiert. Man zerlegt das gewonnene Salz wie oben und führt die gewonnene l-Äthylestersäure zur besseren Reinigung nochmals ins Morphinsalz über. Nach dem Zerlegen, Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser und nach dem Trocknen wird die Drehung bestimmt.

0,1806 gr, in Aceton zu 10 cm³ gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:

$$\alpha_D^{19°} = - 0{,}298\,°.$$
$$[\alpha]_D^{19°} = - 16{,}48\,°.$$

Der Schmelzpunkt liegt bei 142,5—143 °.

9. (+) d-γ-Truxillāthylestersäure (Smp. 142,5—143 °). Die bei der Spaltung mit Morphin in Lösung gebliebene Säure ist naturgemäß stark mit d-Estersäure angereichert. Diese Säure gibt mit Brucin ein in Alkohol schwer lösliches Salz, während die reine l-Estersäure kein schwer lösliches Brucinsalz liefert.

0,9324 gr dieser unreinen d-Äthylestersäure werden mit 1,3405 gr Brucin in 25 cm³ Alkohol heiß gelöst. Das beim Abkühlen ausgefallene Salz wird aus Alkohol umkristallisiert und wie üblich zerlegt.

0,2610 gr, in Aceton zu 10 cm³ gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:

$$\alpha_D^{19{,}5°} = + 0{,}499\,°.$$
$$[\alpha]_D^{19.5°} = + 19{,}14\,°.$$

Auch die d-l-Äthylestersäure läßt sich durch Brucin spalten. Eine Mischprobe von d- und l-Form schmilzt bei 170—172 °.

10. Die (—) l-γ-Truxill-n-propylestersäure (Smp. 148—149°) wird hergestellt:

a) aus ( ) γ-Truxill-d-amidsäure-l-n-propylester durch N_2O_3 in Eisessig genau so wie die l-Methylestersäure. Sie wird aus Alkohol und Wasser oder aus Eisessig und Wasser kristallisiert.

0,7776 gr, in Aceton zu 10 cm³ gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:

$$\alpha_D^{21°} = -1{,}66°.$$

$$[\alpha]_D^{21°} = -21{,}35°.$$

Der Mischschmelzpunkt mit der durch Spaltung mittels Morphin erhaltenen (+) Propylestersäure liegt bei 168 - 170°.

b) aus d-l-γ-Truxill-n-propylestersäure durch Spaltung mit Brucin.

1,860 gr Brucin und 1,595 gr. d-l-Propylestersäure werden in 20 cm³ Alkohol heiß gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz der l-Säure aus. Es wird zweimal aus je 8 cm³ Alkohol umkristallisiert und dann zerlegt.

0,4728 gr, in Aceton zu 10 cm³ gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:

$$\alpha_D^{19,5°} = -1{,}062°.$$

$$[\alpha]_D^{19,5°} = -22{,}45°.$$

Bei einer zweiten Probe wurde in guter Übereinstimmung gefunden:

0,7254 gr, in Aceton zu 10 cm³ gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:

$$\alpha_D^{19,5°} = -1{,}63°.$$

$$[\alpha]_D^{19,5°} = -22{,}47°.$$

11. (+) d-γ-Truxill-n-propylestersäure (Smp. 148—149°) wird aus der d-l-γ-Truxill-n-propylestersäure durch Spaltung mit Morphin gewonnen.

1,822 gr Propylestersäure und 1,640 gr Morphin werden in 25 cm³ heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz der d-Säure aus. Es wird zweimal aus etwas Alkohol kristallisiert und dann zerlegt. Die erhaltene Säure gibt mit der (—) l-γ-Truxill-n-propylestersäure, die durch Spaltung mit Brucin erhalten ist, den Mischschmelzpunkt von 170 - 171°. Die optische Drehung wurde nicht bestimmt.

12. (—) l-γ-Truxill-n-butylestersäure (Smp. 151—152°) wird durch Spaltung der d-l-Säure mit Morphin erhalten.

1,55 gr Morphin und 1,777 gr. d-l-Butylestersäure werden in 30 cm³ heißem Alkohol gelöst. Erst nach mehreren Stunden

gelingt es, aus der kalten Lösung durch Kratzen mit dem Glasstabe Kristalle zu erhalten. Sie werden unter Zugabe von etwas Morphin aus einigen cm^3 Alkohol umkristallisiert. Nach der Zerlegung wird die freie Säure aus Benzol und Petroläther kristallisiert. Auch aus Äther scheidet sie schöne Kristalle ab. Aus Wasser und Alkohol erhält man feine Nadeln, die auf einer Tonplatte abgepreßt noch Lösungsmittel zurückhalten. Erst beim Trocknen im Exsiccator bei ca. 35° werden sie frei vom Lösungsmittel und zeigen den richtigen Schmelzpunkt.

0,1504 gr, in Aceton zu 10 cm^3 gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:

$$\alpha_D^{19,5^0} = - 0{,}387^0.$$
$$[\alpha]_D^{18,5^0} = - 25{,}70^0.$$

13. (+) d-γ-Truxill-n-butylestersäure (Smp 151—152°) wurde aus dem (+) γ-Truxill-l-amidsäure-d-butylester durch N_2O_3 in Eisessig erhalten. Das gewonnene Produkt war nicht ganz löslich in Sodalösung, da der unter No. 4 aufgeführte Amidsäurebutylester durch etwas Dibutylester verunreinigt war. Die aus der Sodalösung gefällte Säure war rein.

0,3130 gr, in Aceton zu 10 cm^3 gelöst, zeigten im 1-dm-Rohr:

$$\alpha_D^{21^0} = + 0{,}818^0.$$
$$[\alpha]_D^{21^0} = + 26{,}14^0$$

Die Spaltung der d-l-γ-Truxill-n-butylestersäure durch Brucin gelang nicht, da das Salz der d-l-Form abgeschieden wurde.

B. Der Abbau der γ-Truxillsäure.

1. Aminosäure (1,3-Diphenyl-2-amino-cyclobutan-4-carbonsäure) (Zersetzungspunkt 195 -196° unter Gelbfärbung und Aufperlen)

2,95 gr γ-Truxillamidsäure ($^1/_{100}$ Mol) werden mit 40 cm^3 einer $^1/_2$ normalen Hypochloritlösung (siehe unten) versetzt. Man steigert die Temperatur langsam auf 35—37°. Eine höhere Temperatur bewirkt Zersetzung. Die Umsetzung ist beendet, sobald eine Probe der erhaltenen Lösung klar in verdünnter Essigsäure löslich ist, was spätestens in 2 Stunden erreicht ist. Der größere Teil des Alkalis wird durch Salzsäure oder auch durch schweflige Säure neutralisiert. Um die Aminosäure aus der noch alkalischen Lösung abzuscheiden, wird längere Zeit Kohlendioxyd eingeleitet. Das Alkali verseift eine geringe Menge der Amidsäure

zur α-Truxillsäure (Anmerk. 3), die sich neben etwas unveränderter Amidsäure im Filtrat befindet. Durch Kohlendioxyd sind beide Säuren nicht fällbar. Die Ausbeute an Aminosäure beträgt etwa 63 % der Theorie.

2,95 g Amidsäure geben 2,18 g Aminosäure statt 3,21 g
Die Aminosäure kristallisiert mit 3 H_2O.
0,1345 g Subst.: 0,3114 g CO_2, 0,0817 g H_2O.
21,307 mg Subst.: 0,83 cm^3 N (23°, 757,5 mm).
$C_{17}H_{17}O_2N + 3H_2O$ (321,28).
Ber.: C 63,56 %, H 7,22 %, N 4,36 %.
Gef.: C 63,11 %, H 6,79 %, N 4,48 %.

Die Aminosäure ist in Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol unlöslich, in Aceton und in Methanol schwer löslich. Gegen Brom in Chloroform ist sie beständig.

Die Hypochloritlösung wird nach der Vorschrift von Gräbe (B. 35, 2753) gewonnen.

In 1 Liter 10%iger Natronlauge wird das aus 16,15 gr $KMnO_4$ und 210 gr Salzsäure (d = 1,17) entwickelte Chlor (½ Grammatom Chlor) eingeleitet.

2. Aminosäure-methylester (Smp. 83,5—84°).

2,1 gr Aminosäure werden mit ca. 15 cm^3 Methanol und 15 Tropfen konz. Schwefelsäure 4 Std gekocht. Die Lösung tropft man in wässeriges Ammoniak. Es scheiden sich Kristalle aus, die bei 67° trübe schmelzen. Sie enthalten noch Lösungsmittel, das durch Trocknen im Vakuumexsiccator allmählich zu beseitigen ist. Besser kristallisiert man aus Benzol und Ligroin um. Nach dem Trocknen ist der Schmelzpunkt 83,5—84°.

20,085 mg Subst.: 56,409 mg CO_2, 12,383 mg H_2O.
16,105 mg Subst.: 0,67 cm^3 N (22°, 757 mm).
$C_{18}H_{19}O_2N$ (281,25) Ber.: C 76,83 %, H 6,81 %, N 4,98 %.
Gef.: C 76,62 %, H 6,90 %, N 4,79 %.

3. Monoacetyl-aminosäure (Smp. 236—237°).

Durch einstündiges Kochen von Aminosäure mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid wird die Acetylierung bewirkt, und durch Zusatz von Wasser das Reaktionsprodukt abgeschieden. Das Rohprodukt, in Alkohol gelöst, gibt beim Eindunsten in Vakuumexsiccator harte Nadeln vom Schmelzpunkt 236—237°.

17,634 mg Subst.: 0,629 cm^3 N (20°, 765 mm).
$C_{19}H_{19}O_3N$ (309,26) Ber.: N 4,53 %, Gef.: N 4,17 %.

4. Lacton I (Lacton der 1,3-Diphenyl-2-oxy-cyclobutan-4-carbonsäure Smp. 133,5—134°).

a) Behandlung der Aminosäure mit Nitrosylbromid.

Das Nitrosylbromid wurde durch Einleiten von Stickoxyd in eine gekühlte ätherische Bromlösung hergestellt. Diese Nitrosylbromidlösung wurde auf die Aminosäure einwirken lassen, und zwar war es gleich, ob die Aminosäure nur mit dem NOBr enthaltenden Äther übergossen wurde, oder ob sie in mehr oder weniger konzentrierter Bromwasserstoffsäure gelöst war. In keinem Fall wurde die Aminogruppe durch Brom ersetzt. Als Hauptprodukt wurde immer das Lacton I erhalten. In wasserfreiem, kalt mit Bromwasserstoff gesättigtem Äther ging überhaupt keine Reaktion vor sich. Erst auf Zusatz von Wasser trat Stickstoffentwickelung ein.

Auch bei Anwendung des Esters der Aminosäure gelang es nicht, den gebromten Ester zu isolieren.

Um eine größere Menge Lacton I zu gewinnen, werden 11,8 gr γ-Truxillamidsäure mit 160 cm^3 der Hypochloritlösung (s. S. 25) zur Aminosäure abgebaut. Die alkalische Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert, sodaß der größte Teil der Aminosäure als salzsaures Salz in Lösung geht. Die so erhaltene Lösung übergießt man mit 300 cm^3 Äther und gibt dazu noch dreimal je 50 cm^3 Äther, die je 2—3 cm^3 Brom enthalten und mit NO gesättigt sind. Nach einiger Zeit ist fast alles in Lösung gegangen und keine Stickstoffentwickelung mehr zu bemerken. Der Äther wird von der wässerigen Lösung getrennt. An der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten hat sich in minimaler Menge das Tetrabromid des Diphenylbutadiens (No. 14) abgeschieden. Es wird abfiltriert. Die wässerige Säure wird beseitigt, da aus ihr durch Neutralisation mit Soda nur eine äußerst geringe Menge fester Substanz zu erhalten ist. Die Ätherlösung wird mit Bisulfitlösung zur Zerstörung des überschüssigen Broms und mit Sodalösung zur Entfernnng von vorhandenen Säuren durchgeschüttelt. Der Äther wird stark eingeengt. Es kristallisieren 5,2 gr Lacton I fast rein aus. Beim Umkristallisieren aus Benzol wird nur eine geringe Menge obigen Tetrabromides nicht gelöst. Aus den Mutterlaugen wird durch Petroläther eine weitere Menge Lacton I gefällt. Smp. 133,5—134°.

Die ätherischen Mutterlaugen des rohen Lactons I werden weiter eingeengt. Es wird ein bei 100—101° schmelzen-

des Gemisch von Lacton I und Lacton II (Nr. 17) erhalten, das in feinen Nadeln kristallisiert. Die Menge ist gering. Die nicht kristallisierenden Rückstände wiegen nach dem gänzlichen Verdunsten des Äthers ca. 3 gr. Da keine Kristalle daraus erhalten werden, werden sie im Vakuum destilliert (s. S. 32).

Die Sodalösung wird angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der beim Eindunsten des Äthers erhaltene Rückstand wird mit etwas Äther ausgekocht. Etwas unveränderte Amidsäure bleibt zurück, während die Oxysäure III (No. 21) in Lösung geht und sich beim Eindunsten in großen, derben Kristallen ausscheidet. (Smp bei langsamem Erhitzen bei 158° bei schnellem, Erhitzen erst bei 170° unter Aufsieden.)

Das Lacton I ist unlöslich in kalter und heißer Sodalösung und geht erst bei längerem Kochen mit 10%iger Natronlauge als Oxysäure in Lösung. Hingegen gelingt die Verseifung mit kochendem alkoholischem Kali in 1—2 Minuten. 5stündiges Kochen mit Methylalkohol ist ohne Einwirkung. Gegen Brom, das in Chloroform gelöst ist, ist es beständig. Durch Mischschmelzpunkt erweist es sich mit dem von Bartels in geringer Menge aus der α-Truxillamidsäure durch salpetrige Säure erhaltenen Lacton identisch. Durch Destillation im Vakuum geht es ziemlich vollständig in trans-trans-α-δ-Diphenyl-α-γ-butadien (No. 13) über.

14,668 mg Subst.: 43,485 mg CO_2, 7,594 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$ (250,2). Ber.: C 81,57%, H 5,64%.

Gef.: C 80,88%, H 5,79%.

b) Auch durch Zugabe von Natriumnitrit zur salzsauren oder schwefelsauren Lösung der Aminosäure wird gleichfalls Lacton I neben Lacton II erhalten. 4 gr Aminosäure geben 1,4 gr Lacton I und 0,12 gr des bei 100° schmelzenden Gemisches von Lacton I und II. Ferner wird eine große Menge Schmieren erhalten, die nicht in Sodalösung löslich ist.

5. Piperidid der Oxysäure I (Smp. 162,5—163°).

Etwas Lacton I wird mit etwas Piperidin 2½ Std. auf 160 bis 170° im Rohr erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Piperidin mit Salzsäure ausgezogen und das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen. Beim Eindunsten scheiden sich nadelförmige Kristalle ab, die bei 118—119° schmelzen. Durch Kristallisation aus Methylalkohol oder aus Alkohol und Wasser verbessert sich der Schmelzpunkt nicht. Die Analyse ergibt nur 2% Stickstoff anstatt der berechneten 4.18%. Es liegt ein

Mischkörper von Oxypiperidid und Lacton I vor. Durch Kochen mit ca 10 %iger alkoholischer Kalilauge kann das Lacton I in 1½ Minuten verseift werden. Das Oxysäurepiperidid wird dagegen nicht zerstört und kristallisiert beim Verdünnen mit Wasser bald aus. Es wird aus Alkohol mit Wasser kristallisiert und schmilzt bei 162,5—163°.

20,344 mg Subst.: 0,733 cm³ N (17°, 755 mm).

$C_{22}H_{25}O_2N$ (335,32). Ber.: N 4,18 %. Gef.: N 4,21 %.

6. Oxysäure I.

10 gr Lacton I werden mit 7 cm³ 10 %igem alkoholischem Kali einige Minuten gekocht. Man verdünnt mit Wasser und neutralisiert die abgekühlte Lösung möglichst genau mit Schwefelsäure, um die Säure zu fällen. Man darf nicht längere Zeit in saurer Lösung stehen lassen, da die Oxysäure leicht Lacton I zurückbildet. Umkristallisiert aus Alkohol und Wasser, schmilzt sie bei schnellem Erhitzen gegen 145—146° unter Zersetzung, bei langsamem Erhitzen jedoch früher. Durch Kochen mit Methylalkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure wird das Lacton I bald zurückgebildet.

12,197 mg Subst.: 33,478 mg CO_2, 6,941 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$ (268,22). Ber.: C 76,09 %, H 6,01 %.

Gef.: C 74,89 %, H 6,37 %.

7. Oxysäure I-Methylester (Smp. 124—125°)

wird durch Übergießen der Oxysäure I mit ätherischer Diazomethanlösung gleich rein erhalten. Auch durch Verestern mit Dimethylsulfat in Sodalösung ist er darstellbar, doch ist er stets mit Lacton I verunreinigt und kann auf Grund der Tatsache getrennt werden, daß die beim Eindunsten der ätherischen Lösung erhaltenen derben Kristalle des Lacton I beim Übergießen mit Äther viel schwerer gelöst werden als die feinen Nadeln des Esters. Die Trennung ist jedoch sehr zeitraubend.

Der Ester entfärbt bromhaltige Chloroformlösung erst in ca. 12 Stunden. Durch ½stündiges Kochen mit Eisessig wird schon eine größere Menge Lacton I zurückgebildet. Durch Erhitzen geht er in trans-trans-α-δ-Diphenyl-α-γ-butadien über. Einmalige Destillation im Vakuum bewirkt nur eine teilweise Umsetzung.

14,563 mg Subst.: 40,836 mg CO_2, 8,324 mg H_2O.

$C_{18}H_{18}O_3$ (282,23). Ber.: C 76,56 %, H 6,43 %.

Gef.: C 76,50 %, H 6,40 %.

8. Ketonsäure I-Methylester (1,3-Diphenyl-2-keto-cyclobutan-4-carbonsäure-methylester.) Smp. 115—116°.

2,7 gr CrO_3 werden in 50 cm^3 Eisessig heiß gelöst. Nach dem Abkühlen auf ca. 20° werden unter Kühlung 5,6 gr Oxysäure I-Methylester eingetragen. (Doppelt so viel CrO_3 als wie berechnet) Nach 2 Tagen wird mit 100 cm^3 Wasser verdünnt und nach einiger Zeit filtriert. Das Produkt wird in Äther gelöst und mit Sodalösung durchgeschüttelt. Die Sodalösung enthält nur sehr geringe Mengen nicht näher untersuchter Säuren. Der Äther wird stark eingeengt. Durch Zusatz von Petroläther werden 3,36 gr bei 109—111° schmelzendes Keton gewonnen. Die Mutterlauge enthält nur noch gelbe Schmieren. Durch Umkristallisieren aus Äther-Petroläther wird der Schmelzpunkt 115—116° erreicht. Wendet man nur die berechnete Menge CrO_3 an, so ist nach der Reaktion noch viel Oxysäure vorhanden. Ob ein anderes Mischungsverhältnis günstiger ist, wäre noch zu entscheiden.

Der Körper reagiert weder mit Fehlingscher Lösung noch mit ammoniakalischer Silberlösung Gegen sodaalkalische Permanganatlösung und gegen Brom in Chloroform ist er gleichfalls ziemlich beständig.

Um sicher zu entscheiden, ob ein Aldehyd oder Keton vorliegt, wurde versucht, 1 gr des Körpers mit der berechneten Menge (0,36 gr) CrO_3 in 20 cm^3 Eisessig zur Säure zu oxydieren. Nach 48 Std. war die Chromsäure verbraucht. Die Lösung wurde wie oben verarbeitet. Der Äther enthielt 0,8 gr des Ausgangskörpers, während in der Sodalösung keine Säure gefunden wurde. Es liegt also ein Keton vor.

5,812 mg Subst.: 16,441 mg CO_2, 3,360 mg H_2O.
$C_{18}H_{16}O_3$ (280,21). Ber.: C 77,11 %, H 5,76 %.
Gef.: C 77.17 %, H 6,47 %.

9. Oxim des Ketonsäure-I-Methylesters (Smp. 201 bis 202°).

0,35 gr Ketonester werden mit 0,35 gr Hydroxylamin-Chlorhydrat und 15 cm^3 Alkohol ca. 18 Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wird abgekühlt und längere Zeit stehen gelassen. Es fallen schöne Nadeln aus, die nach dem Filtrieren und Waschen mit Alkohol und Äther rein weiß sind. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigen sie den Schmelzpunkt 201 bis 202°. Es werden ca. 0,16 gr reines Oxim erhalten.

8,373 mg Subst.: 0,350 cm^3 N (21°, 763 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$ (295,23). Ber.: 4,75 % N, Gef.: 4,87 % N.

10. Semicarbazon des Ketonsäure-l-Methylesters (Zersp. 253/255°).

0,4 gr Ketonester, 0,5 gr Semicarbazid-hydrochlorid, 0,4 gr Natriumacetat, 20 cm^3 Alkohol und 5 cm^3 Wasser werden zusammen 15 Std. im Rohr im Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich eine geringe Menge Substanz aus, die in Alkohol, Äther und Wasser unlöslich ist. Es ist wohl Hydrazodicarbondiamid. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird mit viel Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten scheidet der Äther Kristalle aus, die, mit etwas Äther ausgewaschen, gegen 245—250° unscharf schmelzen Der Stickstoffgehalt beträgt 10,60 %. Nach zweimaligem Umkristallisieren geht der Schmelzpunkt auf 253 –255°. Der Stickstoffgehalt ist auf 11,85 % gestiegen. Eine weitere Reinigung war unmöglich, da alle Substanz verbraucht war.

2,369 mg Subst.: 0,245 cm^3 N (23°, 755 mm).

$C_{19}H_{19}O_3N_3$ (337,28). Ber.: 12,46 % N. Gef. 11,85 % N.

11. Ketonsäure (Smp. 136 –137°).

1 gr des Ketonsäure l-Methylesters wird eine Minute mit alkoholischem Kali gekocht. Die rotbraune Lösung bleibt auf Zusatz von Wasser klar. Nach dem Abkühlen wird die Ketonsäure durch Salzsäure gefällt und aus Äther-Petroläther kristallisiert. Es werden weiße, harte, bei 136—137° schmelzende Kristalle gewonnen, die gegen Brom in Chloroform beständig sind. Ob bei der Verseifung eine Umlagerung stattgefunden hat, muß noch untersucht werden.

8,128 mg Subst.: 22,986 mg CO_2, 3,746 mg H_2O.

5,603 mg Subst.: 15,818 mg CO_2, 2,694 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}O_3$ (266,20). Ber.: C 76,70 %, H 5,30 %.

Gef.: C 77,15 %, H 5,15 %.

C 77,02 %, H 5,38 %.

12. Gebromter Ester I (Smp. 131—132°).

2,82 g ($^1/_{100}$ Mol) Oxysäure-l-Methylester werden in etwas Äther suspendiert und mit 4,31 gr ($^1/_{100}$ Mol) Phosphorpentabromid versetzt. Man rührt, bis das Phosphorpentabromid und der Oxyester verschwunden sind. Der Äther und das gebildete Phosphoroxybromid werden im Vakuumexsiccator verjagt. Allmählich scheiden sich Kristalle ab, die, mit etwas Äther versetzt, abfiltriert werden. Aus dem Filtrat lassen sich weitere Mengen gewinnen.

Das Rohprodukt schmilzt bei 128° und wiegt 2,16 gr, d. h. zirka 63% der Theorie. Aus Alkohol und Wasser kristallisiert, schmilzt der Ester bei 131—132°. Er ist gegen Kaliumpermanganat in Alkohol beständig, entfärbt aber bromhaltiges Chloroform in einer halben Stunde bis Stunde.

Nicht immer ging die Bromierung des Oxyesters glatt. Als etwa 11 gr bromiert werden sollten, fand sich neben etwas gebromtem Ester auch noch das Trans-trans-α,δ-Diphenyl-α-γ-butadien (No. 13). Ein Gemisch von beiden ließ sich äußerst schwer trennen. Will man den Kohlenwasserstoff gewinnen, so kann man das Gemisch mit alkoholischem Kali behandeln. Beim Verdünnen mit Wasser fällt der Kohlenwasserstoff aus, während die α-Benzalphenylisocrotonsäure (siehe unter a) in Lösung bleibt.

10,194 mg Subst.: 23,387 mg CO_2, 4,641 mg H_2O.

$C_{18}H_{17}O_2Br$ (345,15). Ber.: C 62,61%, H 4,97%.
Gef.: C 62,59%, H 5,09%.

a) Durch Verseifung des gebromten Esters mit alkoholischem Kali wird die Benzalphenylisocrotonsäure vom Schmelzpunkt 169 bis 170° erhalten. Sie wurde auch synthetisch hergestellt[17]), zeigte denselben Schmelzpunkt und verursachte keine Schmelzpunktdepression. Beide Säuren wurden nach Thiele[18]) mit Natriumamalgam reduziert und gaben die α-Benzyl-phenyl-isocrotonsäure vom Schmelzpunkt 125—126°.

b) Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam geht der gebromte Ester in einen öligen, bromfreien Ester über, der nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali die α-Benzyl-phenyl-isocrotonsäure vom Schmelzpunkt 125—126° liefert, was durch Mischschmelzpunkt mit der nach Thiele[18]) synthetisch erhaltenen Säure und durch katalytische Reduktion mit Palladium-Bariumsulfat zur α-δ-Diphenylbutan-β-carbonsäure vom Schmelzpunkt 55 bis 57° erwiesen ist. Auch die α-δ-Diphenyl-butan-β-carbonsäure[19]) wurde synthetisch hergestellt und durch Mischschmelzpunkt mit obiger Säure verglichen.

c) Durch katalytische Reduktion mit Palladium-Bariumsulfat in Alkohol geht der gebromte Ester gleich in einen öligen Ester über, der durch Verseifung mit alkoholischem Kali α-δ-Diphenyl-butan-β-carbonsäure liefert. Die Säure bleibt leicht ölig, kann aber durch Impfen mit der unter b) erhaltenen Säure leicht zur Kristallisation gebracht werden.

[17]) Thiele, A. 306. 154. (1899). [18]) Ders. 306. 230. (1899).
[19]) Rupe, A. 395. 116. (1913).

13. Das trans-trans-α-δ-Diphenyl-α-γbutadien (Smp. 152—153°)

wurde bei der Destillation des Lactons I, der Destillation der Mutterlaugen der Lactone (s. unten), der Erhitzung des Oxysäure-I-Methylesters und der Darstellung des gebromten Esters I (No. 12) in fluorescierenden, weißen Blättchen erhalten. Mit synthetisch hergestelltem Butadien[20]) gab es keine Schmelzpunktsdepression. Durch Überführung beider in das Dibromid[21]) und in das Tetrabromid[22]) wurde die Identität beider besonders gesichert.

14. Das Tetrabromid des α-δ-Diphenylbutadiens (Zersp. 251°)

wird als Nebenprodukt bei der Herstellung von Lacton I (s. S. 26) erhalten, Es kristallisiert aus Eisessig in feinen Nadeln und schmilzt dann unter Verkohlung bei 251°. In Aceton gelöst geht es durch Zinkstaub in das α-δ-Diphenylbutadien über (Smp. 151 bis 152°)[22]). Das synthetisch hergestellte Tetrabromid (No. 13) schmolz bei 252° unter Verkohlung. Eine Mischung beider Substanzen schmilzt unverändert.

18,093 mg Subst.: 24,880 mg CO_2, 4,632 mg H_2O.
$C_{16}H_{14}Br_4$ (525,87). Ber.: C 36,53%, H 2,68%.
Gef.: C 37,51%, H 2,87%.

Destilliert man die nicht kristallisierenden Rückstände, die bei der Darstellung des Lactons I anfallen (s. S. 27), im Vakuum, so erhält man ein Öl, aus dem sich nach Zusatz von etwas Äther gelb gefärbte Blättchen ausscheiden Durch fraktionierte Kristallisation können daraus gelbe Nadeln des 1-Benzal-3-Phenyl-croton-lactons und weiße Blättchen des trans-trans-α-δ-Diphenylbutadiens (No 13) gewonnen werden. Das so erhaltene

15. 1-Benzal-3-Phenylcrotonlacton (Smp. 152°)

wurde mit synthetisch hergestelltem Lacton[23]) durch Mischschmelzpunkt verglichen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wurde eine Säure erhalten.

11,197 mg Subst.: 33,675 mg CO_2, 5,254 mg H_2O.
$C_{17}H_{12}O_2$ (248,2). Ber.: C 82,26%, H 4,87%
Gef.: C 82,05%, H 5,25%

16. a) Reduktion des Lactons I durch Jodwasserstoffsäure (d = 1,96) mit rotem Phosphor.

---

[20]) Thiele, A. 306. 198. (1899).
[21]) Thiele, A. 306 199. (1899).
[22]) Straus, A. 342. 240. (1905).
[23]) Thiele, A. 306. 157. (1899)

Lacton I wird mit rotem Phosphor und etwas Jodwasserstoffsäure im Rohr langsam auf 150° erhitzt und dann 2½ Std. auf 145—155° gehalten. Das Reaktionsprodukt wird mit Sodalösung und Äther in Lösung gebracht und vom Phosphor abfiltriert. Im Äther sind nur geringe Mengen gelöst. Aus der Sodalösung fällt beim Ansäuern die gebildete Säure. Sie ist fast ganz in Äther löslich. Der Äther wird verdunstet und die Säure in viel heißem Petroläther gelöst. Eine geringe Menge, die nicht in Lösung geht, wird abfiltriert. Verdunstet man den Petroläther langsam, so scheiden sich neben büschelförmigen (Smp. 165—170°) auch plattenförmige (Smp. ca. 140°) Kristalle ab. Durch sehr mühsame, fraktionierte Kristallisation aus Alkohol und Wasser wird eine bei 172° und eine bei 142/143° schmelzende Säure gewonnen. Beide Säuren sind gegen Kaliumpermanganat in Sodalösung beständig. Säure 172° gibt mit der bei 181—182° schmelzenden, die aus Lacton II (No. 16b) gewonnen wurde, keine Schmelzpunktdepression. Verändert man die Temperatur und die Dauer der Erhitzung, so erhält man auch andere Gemische.

12,232 mg Säure 172°: 36,090 mg CO_2, 7,228 mg H_2O.
14,261 mg Säure 142°: 42,120 mg CO_2, 8,577 mg H_2O.
Diphenylcyclobutanmonocarbonsäure $C_{17}H_{16}O_2$ (252,23).
Ber.: C 80,92 %, H 6,40 %.
Diphenylbutanmonocarbonsäure $C_{17}H_{18}O_2$ (254,23).
Ber.: C 80,28 %, H 7,14 %.
Säure 172° Gef.: C 80,49 %, H 6,61 %.
Säure 142° Gef.: C 80,59 %, H 6,73 %.

b) Reduktion des Lactons II durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor.

1 gr des Lactons II (vielleicht enthielt es noch Lacton I) wurde mit Jodwasserstoffsäuse und rotem Phosphor 1 Std. auf 130—140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde wie unter a) aufgearbeitet. Es wurden folgende Säuren gewonnen:

1. eine Säure vom Schmelzpunkt 142—143°, die mit der obigen aus Lacton I erhaltenen identisch ist;

2. eine Säure vom Schmelzpunkt 181—182°, die mit der aus Lacton I gewonnenen, bei 172° schmelzenden keine Schmelzpunktdepression gibt.

6,754 mg Säure 181—182°: 20,010 mg CO_2, 3,701 mg H_2O.
$C_{17}H_{16}O_2$ (252,22). Ber.: C 80,92 %, H 6,40 %.
$C_{17}H_{18}O_2$ (254,22) Ber.: C 80,28 %, H 7,14 %.
Gef.: C 80,83 %, H 6,14 %.

17. Lacton II (Smp. 120—121°).

Das Lacton II wird zunächst im Gemisch mit Lacton I als ein bei 100—101° schmelzender, scheinbar einheitlicher Körper gewonnen (s. S. 26). Löst man das Gemisch in 2 Teilen Petroläther und 1 Teil Äther auf und läßt langsam eindunsten, so scheiden sich neben nadelförmigen Kristallen auch tafelförmige des Lactons I aus. Die nadelförmigen werden schnell in etwas Äther-Petroläther gelöst. Die dicken tafelförmigen bleiben zurück. Dies Verfahren wird bis zur gänzlichen Reinigung fortgesetzt (Smp. 120—121°). Mit etwas Lacton I gemischt, sinkt der Schmelzpunkt des Lactons II auf ca. 100°. Ebenso erhält man eine Depression mit Lacton III (No. 23). Das Lacton ist beständig gegen Kaliumpermanganat in Alkohol und auch beständig gegen bromhaltiges Chloroform. Destilliert man das obige Gemisch, das bei 100—101° schmilzt, im Vakuum, so zersetzt sich das Lacton I zum α-δ-Diphenylbutadien (No. 13), während das Lacton II unverändert übergeht. Der Kohlenwasserstoff läßt sich durch Alkohol und Wasser leichter vom Lacton II trennen als das Lacton I.

10,153 mg Subst.: 30,303 mg CO_2, 5,029 mg H_2O.
$C_{17}H_{14}O_2$ (250,2). Ber.: C 81,57 %, H 5,64 %.
Gef.: C 81,42 %, H 5,54 %.

18. Oxysäure-II (Smp. 122° unter Aufschäumen).

Verseift man das Lacton II mit alkoholischem Kali, so erhält man beim Ausfällen mit Wasser und Säure die in Soda lösliche Oxysäure. Sie wird aus Alkohol und Wasser kristallisiert. Eine Mischprobe mit Lacton II schmilzt bei 110°.

19. Oxysäure-II-Methylester (Smp. 71—72°)

wird durch Übergießen der Oxysäure II mit ätherischer Diazomethanlösung erhalten. Der Ester kristallisiert aus Petroläther-Äther in büschelförmigen Kristallen. Er ist in Chloroform gelöst beständig gegen Brom. Mittels Dimethylsulfat wird kein Ester, sondern Lacton II zurückgewonnen.

10,594 mg Subst.: 29,518 mg CO_2, 6,232 mg H_2O.
$C_{18}H_{18}O_3$ (282,23). Ber.: C 76,56 %, H 6,43 %.
Gef.: C 76,01 %, H 6.59 %.

20. Piperidid der Oxysäure-II (Smp. 132—133°).

Lacton II wird im Rohr ca. 4 Std. auf 175—190° mit Piperidin erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther und verd. Salzsäure geschüttelt. Der Äther wird durch Sodalösung von Spuren eventuell gebildeter Säuren befreit. Beim Eindunsten

des Athers scheiden sich viereckige Kristalle aus, die bei 132 bis 133° schmelzen.

14,245 mg Subst.: 0,55 cm³ N (24°, 758 mm).

$C_{22}H_{25}O_2N$ (335,32). Ber.: 4,18 % N. Gef.: 4,42 % N.

21. Oxysäure III (Smp. bei ganz langsamem Erhitzen 158° unter Zersetzung, bei schnellem Erhitzen 170° unter Aufschäumen).

Wird als Nebenprodukt bei der Herstellung des Lactons I gewonnen (s. S. 27). Sie ist mit der von Rudolf Schmidt erhaltenen Oxysäure identisch (B. 58, 2717), was durch Mischschmelzpunkt und Darstellung des Lactons III (No. 23) erwiesen ist.

13,749 mg Subst.: 38,139 mg CO_2, 7,751 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$ (268,2). Ber.: C 76,09 %, H 6,01 %.
Gef.: C 75,68 %, H 6,31 %.

22. Oxysäure-III-Methylester (Smp. 85—86°).[24])

Die Oxysäure III wird mit ätherischer Diazomethanlösung übergossen. Nach dem Verdunsten des Äthers scheiden sich nadelförmige Kristalle ab, die aus Methanol und Wasser kristallisiert nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator bei 85—86° schmelzen.

23. Lacton III (Smp. 112°)

wird durch Kochen der Oxysäure III mit Essigsäureanhydrid in einigen Minuten erhalten. Das Essigsäureanhydrid zersetzt man durch Wasser und kristallisiert das ausgeschiedene Lacton aus Äther-Petroläther oder aus Alkohol und Wasser um. Es gibt mit dem Lacton, das sich aus der Oxysäure von Schmidt (No. 21) herstellen läßt, keine Depression.

8,590 mg Subst.: 25,751 mg CO_2, 4,682 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$ (250,2). Ber.: C 81,57 %, H 5,64 %.
Gef.: C 81,78 %, H 6,10 %.

[24]) Stoermer und Schmidt, B. 58. 2717. (1925).

An dieser Stelle sei Herrn Professor Doktor Stoermer der ganz besondere Dank ausgesprochen für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, und für die vielen Anregungen, die ich durch ihn erhalten habe.

Lebenslauf.

Am 15. Juni 1900 wurde ich zu Rostock als Sohn des Ökonomierats Johannes Schenck geboren. Ostern 1906 kam ich zur Schule und Ostern 1909 aufs Realgymnasium zu Rostock. Ostern 1920 bestand ich das Abiturientenexamen, und seit der Zeit studiere ich in Rostock Chemie. Am 21. Februar 1922 bestand ich bei Herrn Prof. Dr. Walden das I. Verbandsexamen und am 7. März 1923 das II. Verbandsexamen bei Herrn Prof. Dr. Stoermer. Dann habe ich die Bearbeitung vorliegender Dissertation unternommen.

In den Monaten März-April 1922 und vom 15.—21. März 1924 war ich als Hilfsassistent auf der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Rostock tätig. Seit dem 1. Juli 1925 hat mich Herr Prof. Dr. Stoermer als zweiten Assistenten der organischen Abteilung des chemischen Universitäts-Institutes angestellt.

Ich besitze die Staatsangehörigkeit von Mecklenburg-Schwerin.

Rostock 1926.

Friedrich Schenck.